Über die Salze der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure und über einige Arylfluorsulfonate.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde genehmigt von der Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

EMIL MÜLLER

aus Hirschfeld (Ufr.)

Tag der Promotion: 31. Mai 1933

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1933

19 33

Dissertations-Verlag G. H. Nolte Düsseldorf

338

Referenten: Prof. Dr. W. Schlenk
Prof. Dr. W. Traube

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

EINLEITUNG.

Beim Einleiten von Phosphoroxyfluorid, POF_3, in kaltes Wasser erleidet diese Verbindung eine Hydrolyse; die Fluoratome werden dabei durch Hydroxyl-Gruppen ersetzt. Dieser Austausch der Fluoratome gegen Hydroxyl-Gruppen findet nun jedoch nicht, wie man früher annahm, an allen drei Fluoratomen gleichzeitig statt, sondern er erfolgt, wie Willy Lange[1]) feststellte, stufenweise, wie es das folgende Schema angibt:

$$POF_3 \rightarrow HPO_2F_2 \rightarrow H_2PO_3F \rightarrow H_3PO_4,$$

sodaß also zuerst Difluorphosphorsäure, $H[PO_2F_2]$, dann Monofluorphosphorsäure, $H_2[PO_3F]$, und schließlich Ortho-Phosphorsäure, $H_3[PO_4]$, entsteht. Das erste Fluoratom des Phosphoroxyfluorid-Moleküls wird beim Zutritt von Wasser momentan abgespalten, die weitere Hydrolyse geht dagegen nur langsam vor sich. Man kann hierbei die einzelnen Zwischenprodukte isolieren. Die Difluorphosphorsäure fällt nämlich auf Zusatz von Nitronacetat als schwerlösliches Nitronsalz, $C_{20}H_{16}N_4$, HPO_2F_2, aus[2]), während die Monofluorphosphorsäure ein wenig lösliches Silbersalz, Ag_2PO_3F, bildet[3]). Die Mono- und die Difluorphosphorsäure verhalten sich in chemischer Hinsicht sehr verschieden. Während die erstere alle Reaktionen der Schwefelsäure zeigt[4]), verhält sich die letztere der Perchlorsäure einigermaßen ähnlich[5]). Auch kristallographisch sind die Difluorphosphate von den Monofluorphosphaten vollständig verschieden; wir finden hier ebenfalls Uebereinstimmung der Difluorphosphate mit den Perchloraten, der Monofluorphosphate mit den Sulfaten. Der Grund für dieses chemische und kristallographische Verhalten ist darin zu suchen, daß die Verbindungen der gleichen Typen auch im feineren Aufbau und im Volumen vollkommen gleich sind; es entsprechen sich also einerseits $H[PO_2F_2]$ und $H[ClO_4]$ und andererseits $H_2[PO_3F]$ und $H_2[SO_4]$.

Diese beiden Fluorosäuren des 5-wertigen Phosphors entstehen nicht nur bei der Hydrolyse des POF_3, sondern auch bei

1) W. Lange, B. 60, 965 (1927).
2) W. Lange, B. 62, 790 (1929).
3) W. Lange, B. 62, 797 (1929).
4) W. Lange, B. 62, 793 (1929).
5) W. Lange, B. 62, 786 (1929).

der Einwirkung wässriger Flußsäure auf Phosphorpentoxyd[6]). Bei der näheren Untersuchung des Niederschlages, der mit Nitron aus der Auflösung von P_2O_5 in Flußsäure erhalten wurde, konnten neben den schief geschnittenen Blättchen und Nadeln des Nitron-difluorphosphates auch körnige Kristalle in geringer Menge beobachtet werden, die offenbar eine neue Verbindung darstellen. Es gelang, die neue Substanz in reiner Form zu isolieren und als das Nitronsalz der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure, $C_{20}H_{16}N_4$, HPF_6, nachzuweisen[7]). An dieser neuen Fluorosäure $H[PF_6]$ fällt es besonders auf, daß der Phosphor hier koordinativ 6-zählig vorliegt, während in allen anderen bekannten Phosphorverbindungen immer die Koordinationszahl 4 zu beobachten ist.

Es schien nun von Interesse zu sein, die Säure $H[PF_6]$ näher kennen zu lernen. Deshalb gab mir Herr Dr. W. Lange den Auftrag, die Eigenschaften der Säure und ihrer noch unbekannten, von mir darzustellenden Salze zu untersuchen. Im weiteren Verlauf meiner Arbeit ergab sich dann noch die Notwendigkeit, die thermische Zersetzung der Aryldiazoniumphosphorhexafluoride mit der der entsprechenden Fluorsulfonate zu vergleichen. Diese Untersuchungen führten zur Darstellung einiger Arylfluorsulfonate.

ALLGEMEINER TEIL.

Über die Salze der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure.

Darstellung des Nitron-phosphorhexafluorids.

Die Phosphorhexafluorwasserstoffsäure bildet sich bei der Einwirkung von wässriger Flußsäure auf Phosphorpentoxyd bei niedriger Temperatur in sehr geringer Menge, neben großen Mengen der Di- und der Mono-fluorphosphorsäure[8]). Bei Ausführung des Versuches kühlt man zweckmäßig 40-proz. Flußsäure mit einer Eis-Kochsalzmischung ab und trägt langsam unter Umrühren Phosphorpentoxyd ein, vermeidet also jede Erwärmung. Die Phosphorhexafluorwasserstoffsäure gibt wie die Difluorphosphorsäure mit Nitron einen schwerlöslichen Niederschlag. Da das Nitron-phosphorhexafluorid in Wasser bedeutend schwerer löslich ist (1:10900 bei 16,5°) als das Nitrondifluorphosphat (1:300 bei 18°), so ist zwar eine Trennung der beiden Salze durch fraktionierte Kristallisation möglich, doch werden auf diese Weise äußerst geringe Ausbeuten erhalten,

6) W. Lange, B. **60**, 965 (1927).
7) W. Lange, B. **61**, 801 (1928).
8) W. Lange, B. **61**, 395 (1928).

weil das Nitron-phosphorhexafluorid zur Bildung übersättigter Lösungen neigt und daher zum überwiegenden Teil verloren geht.

Nun wird aber die freie Difluorphosphorsäure in verdünnter wässriger Lösung bereits bei Zimmertemperatur schnell hydrolysiert, während die freie Phosphorhexafluorwasserstoffsäure unter diesen Umständen beständig ist[9]). Es gelingt daher, das Nitron-phosphorhexafluorid bequemer zu gewinnen. Man braucht dazu nur die Phosphorpentoxyd-Flußsäurelösung über Nacht bei Raumtemperatur stehen zu lassen und hierauf eine Nitronacetatlösung hinzuzufügen; dann fällt das Nitron-phosphorhexafluorid fast rein aus. Doch betragen die Ausbeuten auch nach dieser Darstellungsmethode nur 0.36% an Nitronsalz, berechnet auf das angewandte Phosphorpentoxyd. Die Säure $H[PF_6]$ bildet sich eben nur in sehr kleinen Mengen. Das Nitron-phosphorhexafluorid kann aus siedendem Wasser bequem umkristallisiert werden; das PF_6'-Ion wird also in siedender, neutraler Lösung nicht zerstört und ist darin beliebig lange beständig.

Da die Isolierung der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure allein mit Hilfe des Nitrons gelingt, mußte dieses Salz als Ausgangsprodukt für alle anderen Verbindungen der Säure $H[PF_6]$ benutzt werden.

Ammonium-phosphorhexafluorid.

Da ich annahm, daß über das Ammoniumsalz der zu untersuchenden Säure alle anderen Salze darstellbar sein würden, indem ich einfch das Ammonium durch andere Kationen ersetzte oder verdrängte, versuchte ich zuerst diese Verbindung, also das Salz NH_4PF_6, zu gewinnen.

Zur Erreichung dieses Zieles schüttelte ich das Nitronsalz mit wässrigem Ammoniak und Chloroform im Scheidetrichter, wobei die schwache Nitronbase freigesetzt und vom Chloroform aufgenommen wurde. Das Chloroform wurde entfernt. In der wässrigen Ammoniaklösung befand sich das Ammonium-phosphorhexafluorid, das ich durch Eindampfen der Flüssigkeit in einer Platinschale auf dem Wasserbade gewinnen konnte. Es erwies sich dabei als vorteilhaft, für diese Versuche von dem rohen, nicht umkristallisierten Nitronsalz auszugehen, denn die Reinheit war genügend und machte das verlustreiche Umkristallisieren überflüssig. Das Ammoniumsalz wurde zur Reinigung aus wenig Wasser umkristallisiert. Da es darin aber sehr leicht löslich ist, waren die Verluste beim Umkristallisieren groß, und das Umkristallisieren wurde nur dann vorgenommen, wenn die Verunreinigungen, nämlich Fluor- und Phosphat-Ionen, Niederschläge mit zugefügten Kationen gaben.

9) W. Lange, B. **61**, 799 (1928).

Das Ammoniumsalz kristallisiert regulär in quadratischen, seltener rechteckigen Blättchen oder in dicken Tafeln. Wie ich schon erwähnte, löst sich das Salz sehr leicht in Wasser; weniger leicht löst es sich in Aceton, in Methyl- und in Aethyl-Alkohol. Bei wiederholten Versuchen, den Schmelzpunkt zu bestimmen, konnte ich feststellen, daß sich das Salz zwischen 220° und 250° zu zersetzen beginnt. Da das PF_6'-Ion sehr beständig ist und nur in saurer Lösung hydrolysiert wird, so greifen neutrale oder alkalische Lösungen des Salzes selbst bei mehrtägiger Aufbewahrung Glasgefäße nicht an. Eine wässrige Lösung des Salzes reagiert neutral und gibt weder mit Lanthanacetat noch mit Calciumchlorid Niederschläge. Es sind wohl keine Salze von Fluorosäuren bekannt, die einen derartigen Grad von Beständigkeit in wässriger Lösung aufweisen. Zum Beispiel reagieren Silicofluoride, Borfluoride und Fluorsulfonate immer mit Lanthan- oder Calcium-Ionen, auch ihre Lösungen sind nur einige Minuten oder Stunden neutral und werden dann wegen der fortschreitenden Hydrolyse sauer.

Im Besitze des Ammoniumsalzes konnte ich nun auch die anderen Salze darstellen; denn ich brauchte nur das Ammonium durch andere Basen zu verdrängen. In Vorversuchen fand ich, daß die Phosphorhexafluorwasserstoffsäure, HPF_6, sehr ähnlich wie die Perchlorsäure, $HClO_4$, reagiert, und damit war der weitere Gang meiner Arbeit gegeben.

Alkali-phosphorhexafluoride.

Ich stellte die Salze des Natriums und Kaliums durch rasches Eindunsten berechneter Mengen von Ammoniumphosphorhexafluorid mit Alkalilauge im Vakuum her. Die Darstellung des Natriumsalzes gelang mir erst nach mehreren Versuchen, wobei ich fand, daß merkwürdigerweise ein Ueberschuß an Natronlauge Zersetzung veranlaßt, während Kalilauge eine derartige Wirkung nicht besitzt. Versuche, das Lithiumsalz darzustellen, scheiterten an der Zersetzlichkeit dieses Salzes in konzentrierter Lösung. Die Salze von Rubidium und Cäsium fielen beim Zufügen einer Ammoniumsalzlösung zu konzentrierten Lösung des betreffenden Alkalisalzes als sehr schwer lösliche, kristallisierte Niederschläge aus. Die dargestellten Alkalisalze konnten durch Umkristallisieren gereinigt werden, und zwar erhielt man das Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Salz aus siedendem Wasser, während das Natriumsalz durch langsames Eindunsten der wässrigen Lösung in einer Platinschale umkristallisiert werden mußte.

Das Natriumsalz kristallisiert wasserhaltig in dünnen, flachen Prismen der Zusammensetzung $NaPF_6 . H_2O$. Kalium-, Rubidium- und Caesium-phosphorhexafluorid, KPF_6, $RbPF_6$ und $CsPF_6$, kristallisieren dagegen wasserfrei in quadratischen und

rechteckigen, dicken Tafeln, die dem regulären System angehören. Die Löslichkeit der Alkalisalze in Wasser ist der der entsprechenden Perchlorate vollkommen vergleichbar. Das Natrium-phosphorhexafluorid ist also in Wasser sehr leicht löslich, während das Kalium-, Rubidium- und das Caesiumphosphorhexafluorid schwerlöslich sind. Das Natriumsalz löst sich außerdem leicht in Methyl- und in Aethyl-Alkohol und in Aceton.

Auch die Lösungen der Alkalisalze in Wasser reagieren neutral und greifen Glas selbst nach längerer Zeit nicht an.

Es war mir nicht möglich, von den Alkalisalzen Schmelzpunkte zu bestimmen. Beim Erhitzen des Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalzes konnte kein Schmelzpunkt beobachtet werden, vielmehr trat bei höherer Temperatur, vielleicht bei 400—500°, eine Zersetzung nach:

$$MePF_6 \rightarrow MeF + PF_5$$

ein. Das Natriumsalz schmolz zwar schon bei mäßigem Erwärmen in seinem Kristallwasser, doch gab auch hier die wasserfreie Verbindung keinen Schmelzpunkt.

Die Alkali-phosphorhexafluoride besitzen ein Anion, dessen Zentralatom vollkommen von Fluor-Ionen eingehüllt ist. Das Lichtbrechungsvermögen der Kristalle ist daher dem des Wassers so ähnlich, daß die Salze in wässriger Suspension nur sehr schwer sichtbar sind und darin gelartig erscheinen, obgleich sie ausgezeichnet kristallisiert sind. Befinden sie sich dagegen in einem Medium von anderem Brechungsvermögen, so erscheinen sie natürlich nunmehr kristallin.

Versuche, die Erdalkali-phosphorhexafluoride herzustellen, mißlangen; z. B. war es nicht möglich, das Bariumsalz durch Eindunsten von Barytlauge mit der berechneten Menge des Ammonium-phosphorhexafluorids im Vakuum über Schwefelsäure analysenrein zu gewinnen. Ich erhielt stets nur mehr oder weniger stark zersetzte Produkte. An der Zersetzlichkeit der Erdalkalisalze ist die höhere Ladung der Kationen, ihre höhere Wertigkeit schuld, die nicht von einer Vergrößerung der Kationen begleitet ist. Wird die Ladung noch weiter erhöht und konzentriert sie sich gleichzeitig auf ein verhältnismäßig kleines Ion, wie bei den höherwertigen Schwermetallen, so wird die Zersetzlichkeit der betreffenden Phosphorhexafluoride immer größer. Die im Verhältnis zur Kationengröße starke Aufladung des Metalls macht also den Aufbau eines stabilen Kristallgitters unmöglich, und diese hohe Ladung bewirkt zudem durch ihre kräftige Anziehung auf die Elektronenhülle des $[PF_6]'$-Ions dessen Zerfall.

Komplexsalze.

Der Grund für die Zersetzlichkeit der Schwermetallphosphorhexafluoride ist darin zu sehen, daß die Aufladung des Me-

talls im Verhältnis zur Größe des Kations zu hoch ist. Bringt man durch die Aufblähung des Kations seine Größe zur elektrischen Ladung in ein angemessenes Verhältnis, so muß man zu beständigen, gut kristallisierenden Verbindungen gelangen. Als ich diese Vergrößerung der Kationen mittels Komplexbildung vornahm, erhielt ich tatsächlich Salze, die durch vorzügliche Eigenschaften ausgezeichnet sind.

Die Darstellung solcher komplexen Salze ist einfach. Theoretisch braucht man beispielsweise nur die betreffenden Metallhydroxyde mit berechneten Mengen des Ammoniumsalzes bei Gegenwart überschüssigen Ammoniaks einzudunsten, um zu den Metallsalz-amminen zu gelangen. Es stellte sich jedoch heraus, daß diese Amminsalze zum größeren Teil sehr schwer löslich sind, und damit war ihre Darstellung gegeben. Ich erhielt Ammin-Salze des Kobalts, Nickels und des Kupfers von der Zusammensetzung

$$Co[PF_6]_2, 6NH_3,$$
$$Ni[PF_6]_2, 6NH_3,$$
$$Cu[PF_6]_2, 5NH_3, 1H_2O,$$

als ich Sulfate, Nitrate oder andere Salze dieser Metalle in wässrigem Ammoniak löste und hierzu dann eine Lösung von Ammoniumphosphorhexafluorid gab. Beim Kupfer gelang mir außerdem noch die Darstellung von Salzen, welche Aethylendiamin oder Pyridin als Liganden im Kationenkomplex enthalten und welche die Formeln

$$Cu[PF_6]_2, 2en, 2H_2O \text{ und}$$
$$Cu[PF_6]_2, 5py, NH_3, H_2O$$

besitzen. Von den beiden letztgenannten Verbindungen konnte die erstere nur durch Eindunsten der berechneten Mengen von Kupferhydroxyd, Ammoniumsalz und Aethylendiamin gewonnen werden, da ihre Löslichkeit in Wasser zu beträchtlich ist; das Pyridinsalz fiel zwar, wie die anderen Amminsalze, beim Zusammengießen der Komponenten aus, doch zeigte sich hierbei, daß bei der geringsten Veränderung der Darstellungsmethode immer Salze anderer Zusammensetzung und Farbe ausfallen. Diese verschiedenen Verbindungen wurden jedoch nicht weiter untersucht.

Bei der Darstellung erhält man die Komplexsalze sofort in analysenreinem Zustande. Während das Kobalt (II)-Ammin-Salz ein feinkristallines, rosafarbenes Pulver darstellt, bilden die übrigen Komplexsalze gut ausgebildete, lila bis dunkelblau gefärbte Kristalle. So bestehen die Kristalle des Nickel (II)-Ammin-Salzes aus lilafarbenen, die des Kupfer-Ammin-Salzes aus blaßblauen Oktaedern. Die Kupfer-Aethylendiamin-Verbindung kristallisiert in langen, blauvioletten Nadeln, die Kupfer-Pyridin-Verbindung hingegen in rechteckigen und kubischen Kristallen. Die Löslichkeit der dargestellten, komplexen Salze

in Wasser ist mit Ausnahme der des Kupfer-Aethyldiaminsalzes, das in Wasser ziemlich löslich ist, sehr gering. Auffallend ist, daß sich die Kupfer-Ammin- und Kupfer-Aethylendiamin-Verbindungen in Aceton lösen und sich damit wie die entsprechenden Perchlorate verhalten.

An der Luft sind die Verbindungen wenig beständig; sie zersetzen sich langsam unter Abgabe der flüchtigen Bestandteile ihrer Kationen, erleiden zum Teil auch einen Zerfall durch Oxydation des Metallatoms. Beim Erhitzen zersetzen sich die angeführten Salze, ohne zu schmelzen. Eine Ausnahme bildet das Kupfer-Aethylendiamin-Salz, das unter vorhergehendem Sintern unscharf bei 112.5—115° (unkorr.) zu einer dunkelblauen Flüssigkeit schmilzt. Sonst geht der Zerfall der Komplexsalze in verschiedener Weise vor sich. Die Kobalt-hexammin-Verbindung spaltet, über 130° erhitzt, Ammoniak ab, bei 196° hört diese Abgabe von Ammoniak plötzlich auf; es liegt dann ein dunkelrotes, niederes Ammin vor, das sich erst über 223° weiter zersetzt. Als die Kupfer-Pyridinverbindung im Hochvakuum auf 300° erhitzt wurde, sublimierte Pyridin-phosphorhexafluorid; ein graugrünes Salz blieb zurück, das vermutlich unreines Cupro-phosphorhexafluorid darstellt. Der Zerfall der Kupfer-pentammin-Verbindung $Cu(PF_6)_2, 5NH_3, 1H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur wurde näher untersucht. Dazu wurde das Salz im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt; nach kurzer Zeit war die Pentammin-Verbindung in das Tetrammin-Salz $Cu(PF_6)_2, 4NH_3$ übergegangen. Hierbei erlitten die Kristalle keine Formänderung, nur eine leichte Farbvertiefung war bemerkbar. Beim Erhitzen schmolz die neue Verbindung unzersetzt gegen 226° (unkorr.) zu einer dunkelblauen Flüssigkeit. Ließ ich auf die oktaederischen Kristalle, die sich ebenfalls in Aceton lösen, gasförmiges Ammoniak einwirken, so wurde dieses von den Oktaedern begierig aufgenommen, wobei die Farbe heller als die des Pentammins wurde. Wahrscheinlich entstand ein Hexammin.

Die eben genannten Komplexsalze erinnern hinsichtlich ihrer Schwerlöslichkeit auffallend an die entsprechenden Perchlorate. Bei einem genaueren Vergleich der beiden Salzreihen konnte ich keine prinzipiellen Abweichungen erkennen. Immer geben Metall-ammine schwerlösliche, ausgezeichnet kristallisierende Phosphorhexafluoride, wenn auch die betreffenden Perchlorate diese Eigenschaften besitzen.

Organische Salze der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure.

Im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen fand ich, daß die Phosphorhexafluorwasserstoffsäure auch mit organischen Stickstoffbasen in der gleichen Weise reagiert wie die Perchlorsäure, und zwar gelang es mir, von allen Basen schwerlösliche,

gut kristallisierende Phosphorhexafluoride zu gewinnen, von denen K. A. Hofmann[10]) charakteristische Perchlorate erhalten hatte. Ich stellte die Salze des Tetramethylammoniums, Tetraäthylammoniums, des Pyridins, Strychnins, Brucins, Morphins, Cocains, Benzoldiazoniums, o-Tolyldiazoniums und des Diphenylen-bisdiazoniums her. Die Gewinnung der Salze ist sehr einfach. Zur Darstellung des Tetramethyl- und Tetraäthyl-phosphorhexafluorids ließ ich zu einer heißen Ammoniumsalzlösung berechnete Mengen der betreffenden Laugen zufließen und kühlte darauf mit Eiswasser ab. Dabei kristallisierten die gesuchten Salze aus. Das Pyridinsalz und die Salze des Strychnins, Brucins, Morphins und Cocains erhielt ich als Niederschläge, als ich die verschiedenen organischen Basen als Acetat oder Hydrochlorid gelöst zu einer Ammoniumphosphorhexafluorid-Lösung gab. Zur Gewinnung der Diazonium-phosphorhexafluoride stellte ich eine möglichst konzentrierte Diazoniumsalzlösung her und fügte hierzu eine Lösung der berechneten Menge von Ammoniumphosphorhexafluorid, worauf sich die Aryldiazonium-phosphorhexafluoride als schwerlösliche Substanzen abschieden. Die organischen Phosphorhexafluoride lassen sich mit Leichtigkeit aus Wasser umkristallisieren. Allerdings muß man bei den Diazoniumsalzen vorsichtig verfahren und mäßig warmes Wasser benutzen, während die übrigen Salze aus siedendem Wasser umkristallisiert werden. Die isolierten Verbindungen haben die folgende Zusammensetzung:

Tetramethylammonium-phosphorhexafluorid $[(CH_3)_4N]PF_6$,
Tetraäthylammonium-phosphorhexafluorid $[(C_2H_5)_4N]PF_6$,
Benzoldiazonium-phosphorhexafluorid $[C_6H_5 . N_2]PF_6$,
o-Toluoldiazonium-phosphorhexafluorid $[C_7H_7 . N_2]PF_6$,
Diphenylen-4.4'-bis-diazonium-phosphorhexafluorid $[C_{12}H_8N_4](PF_6)_2$,
Pyridin-phosphorhexafluorid C_5H_5N, HPF_6,
Strychnin-phosphorhexafluorid $C_{21}H_{22}N_2O_2, HPF_6$,
Brucin-phosphorhexafluorid $C_{23}H_{26}N_2O_4, HPF_6$,
Morphin-phosphorhexafluorid $C_{17}H_{19}NO_3, HPF_6$,
Cocain-phosphorhexafluorid $C_{17}H_{21}NO_4, HPF_6$.

Die Kristalle der organischen Phosphorhexafluoride sind durchweg sehr gut ausgebildet und bestehen zumeist aus Prismen oder rechteckigen Tafeln. Die Verbindungen sind mit Ausnahme des Pyridin- und Morphin-Salzes schwerlöslich, zum Teil besitzen sie Schmelzpunkte.

Interessant ist es, daß auch die Diazonium-Salze Schmelzpunkte zeigen. So schmilzt das Benzoldiazonium-Salz bei 118.2° zur gelben Flüssigkeit und das o-Toluoldiazonium-Salz bei 117°, doch richtet sich die Temperatur nach der Erhitzungsgeschwindigkeit. Das Diphenylen-4.4'-bis-diazoniumphosphorhexafluorid

10) B. 39, 3146 (1906); B. 43, 2665 (1910).

verflüssigt sich bei 144.5°. Allerdings tritt bei allen Diazonium-Salzen wenige Grade über dem Schmelzpunkt eine Zersetzung des Moleküls ein. Es ist aber außerordentlich interessant, daß dieser Zerfall nicht explosionsartig erfolgt, sondern sich verhältnismäßig ruhig vollzieht. Ueberhaupt besitzen die Aryldiazonium-phosphorhexafluoride sehr bemerkenswerte Eigenschaften. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur in trocknem Zustande absolut beständig und zeigen weder eine Stoß- noch eine Schlagempfindlichkeit.

Die thermische Zersetzung, die also in harmloser Weise vor sich geht, untersuchte ich näher und fand, daß die Aryldiazonium-phosphorhexafluoride in Stickstoff, Phosphorpentafluorid und Arylfluorid nach dem Schema

$$[Ar.N_2]^+ [PF_6]^- \rightarrow Ar.F + PF_5 + N_2$$

zerfallen. Sie zeigen damit dasselbe Verhalten wie die von P. Grieß [11]) bearbeiteten Diazoniumsalze der Platin- und Zinnchlorwasserstoffsäure oder wie die von G. Balz und G. Schiemann [12]) beschriebenen Aryl-diazoniumborfluoride, die nach den Angaben dieser Forscher alle unter Bildung von Arylhalogenid zerfallen. Die Zersetzung dieser Verbindungen erfolgt nach

$$[C_6H_5N_2]_2 [PtCl_6] \rightarrow 2C_6H_5Cl + PtCl_4 + 2N_2,$$
$$[C_6H_5N_2]_2 [SnCl_6] \rightarrow 2C_6H_5Cl + SnCl_4 + 2N_2,$$
$$[C_6H_5N_2] [BF_4] \rightarrow C_6H_5F + BF_3 + N_2,$$
$$[C_6H_5N_2] [PF_6] \rightarrow C_6H_5F + PF_5 + N_2.$$

Der Zerfall der Diazoniumsalze komplexer Halogenosäuren vollzieht sich also ganz allgemein in der Weise, daß das über die Wertigkeit des Anionen-Zentralatoms hinaus gebundene Halogen bei der Abgabe des Stickstoffs an den Arylrest tritt, während das Halogenid des Anionen-Zentralatoms frei wird.

Beständigkeit der PF_6'-Ionen.

Einiges möchte ich noch über die freie Phosphorhexafluoridwasserstoffsäure selbst angeben. Sie ist in verdünnter, kalter, wässriger Lösung durchaus beständig; beim Erhitzen wird sie aber rasch hydrolysiert. Sehr merkwürdig ist die Beständigkeit des $[PF_6]'$-Ions gegen wässrige Kalilauge. Wird eine derartige alkalische Lösung auf dem Wasserbad erhitzt, so sind selbst nach längerer Zeit keine $[PO_4]'''$-Ionen nachzuweisen. Hingegen kann das $[PF_6]'$-Ion durch Schmelzen mit festem Aetznatron zerstört werden. Hierbei löst sich das Salz in der Schmelze ohne Zersetzung auf, und erst bei höherer Temperatur, die ich auf 450° schätze, erfolgt eine heftige Reaktion unter Bildung von Orthophosphat und Fluorid. Beim Zufügen von starker Mineralsäure zu der wässrigen Lösung eines Phosphorhexafluorids

11) A. 137, 89 (1866); B. 18, 965 (1885).
12) B. 60, 1186 (1927).

findet nur eine verhältnismäßig langsam verlaufende Hydrolyse statt, kocht man dagegen eine solche Lösung, so wird das $[PF_6]'$-Ion schneller hydrolysiert. Ueber welche Zwischenstufen der Uebergang des $[PF_6]'$-Ions zum $[PO_4]'''$-Ion verläuft, war nicht festzustellen.

Bildung von Kalium-phosphorhexafluorid aus Kaliumfluorid und Phosphorpentafluorid.

Die Arbeiten über die Phosphorhexafluoride litten unter Materialmangel; denn bei der Darstellung der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf wässrige Flußsäurelösung konnte diese bezw. deren Nitronsalz nur in sehr geringer Ausbeute erhalten werden. Es wurde, wie schon angegeben, höchstens eine Ausbeute von 0.36% an Nitronsalz, umgerechnet auf das angewandte Phosphorpentoxyd, erreicht. Da hierdurch das Vorwärtsschreiten meiner Arbeit stark beeinträchtigt wurde, versuchte ich auf einem anderen Wege, nämlich durch Einwirkung von Phosphorpentafluorid auf Kaliumfluorid, die Salze der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure zu erhalten. Ich fand ja, daß bei stärkerem Erhitzen z. B. des Kalium-phosphorhexafluorids teilweise Spaltung nach $K[PF_6] \rightarrow KF + PF_5$ erfolgte; es war also anzunehmen, daß sich dabei ein Gleichgewicht einstellt und daß aus KF und PF_5 auch eine Rückbildung von KPF_6 erfolgt.

Das Phosphorpentafluorid wurde nach H. J. Lukas und F. J. Ewing[13]) durch Erhitzen von Caliumflorid mit Phosphorpentoxyd dargestellt. Bei der Ausführung der Versuche wurde das in einem starken Kupferrohr entwickelte Phosphorpentafluorid über erhitztes, vorher getrocknetes Kaliumfluorid, das in einem vorgelegten Kupferrohr ausgebreitet war, geleitet. Das vorgelegte Kaliumfluorid wurde verschieden stark erhitzt; doch konnten auch auf diese Weise nur wenig befriedigende Ausbeuten erhalten werden. Sie betrugen bestenfalls 0.88% an $[PF_6]'$-Ionen, umgerechnet auf das benutzte Phosphorpentoxyd. Ein besserer Erfolg wäre sicher in einer Druckapparatur zu erzielen gewesen; da aber zur Beschaffung einer solchen Apparatur nicht die genügenden Mittel vorhanden waren, wurden die Versuche nach einiger Zeit aufgegeben. Auf jeden Fall konnte ich aber feststellen, daß bei beginnender Rotglut sich ein Gleichgewicht nach $KPF_6 \rightleftarrows KF + PF_5$ einstellt.

Vergleich der Phosphorhexafluoride mit den Perchloraten.

Aus meinen Versuchen muß der Schluß gezogen werden, daß die Phosphorhexafluorwasserstoffsäure ein dem der Perchlorsäure ähnliches chemisches Verhalten zeigt. Immer ent-

13) Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1270 (1927).

sprechen schwerlöslichen Perchloraten schwerlösliche, gut kristallisierende Phosphorhexafluoride. Es ist dabei gleichgültig, ob es sich um Alkalisalze oder Komplexsalze oder um organische Verbindungen handelt. Die Aehnlichkeit geht dabei so weit, daß sich die Komplexsalze des Kupfers in Aceton lösen, was nur bei Salzen der Perchlorat-Gruppe zu beobachten ist.

Im übrigen kommt die von mir bestimmte Wasserlöslichkeit der meisten anorganischen Phosphorhexafluoride der Wasserlöslichkeit der entsprechenden Perchlorate auffällig nahe; zumeist sind sogar die Phosphorhexafluoride weniger löslich. Ein Vergleich zeigt dies deutlich. In der folgenden Tabelle ist die Löslichkeit der Salze in Mol/1 bei Zimmertemperatur, die der Diazoniumsalze in Mol/1 bei 0° angegeben.

	K^+	Rb^+	Cs^+	$Ni(NH_3)_6^{++}$
PF_6^-	0.432	0.076	0.030	0.0018
ClO_4^-	0.120	0.071	0.084	0.0069
	$(CH_3)_4N^+$	$(C_2H_5)_4N^+$	Benzol-diazonium$^+$	o-Toluol-diazonium$^+$
PF_6^-	0.0077	0.0294	0.036	0.013
ClO_4^-	0.0652	0.1056	0.070	0.038

Das chemisch ähnliche Verhalten der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure und der Perchlorsäure zeigt sich sehr deutlich in zwei weiteren Reaktionen. Beide Säuren geben mit Malachitgrün und Methylenblau charakteristische, außerordentlich schwerlösliche, dunkle Niederschläge. So gibt eine 0.05-proz. Malachitgrünlösung mit dem gleichen Volumen einer 0.00066-proz. Ammonium-phosphorhexafluoridlösung nach einiger Zeit noch einen Niederschlag. Ebenso kann beim Versetzen einer 0.01-proz. Methylenblaulösung mit dem gleichen Volumen einer 0.0005-proz. Ammonium-phosphorhexafluoridlösung noch eine Reaktion erkannt werden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß hinsichtlich der Bildung von Salzen sich das Anion $[PF_6]^-$ wie ein Ion des Typus $[ClO_4]^-$ verhält. Dazu muß bemerkt werden, daß zu diesem Perchlorat die Ionen der Borfluorwasserstoffsäure $H[BF_4]$, der Fluorsulfonsäure $H[SO_3F]$ und der Difluorphosphorsäure $H[PO_2F_2]$ gehören. Alle diese Ionen $[XA_4]^-$ geben also die gleichen Reaktionen, und die entsprechenden Salze sind isomorph oder zum mindesten sehr ähnlich. Die Säuren der Perchlorat-Gruppe haben alle das große Volumen des Anions, die gleiche Koordinationszahl und die Einwertigkeit des Säurerestes gemeinsam.

Die Phosphorhexafluorwasserstoffsäure $H[PF_6]$ hat nun zwar ebenfalls ein Anion, das ein großes Volumen und einen gedrungenen Bau besitzt und auch einwertig ist. Das Zentralatom des Anions hat aber 6 Liganden um sich gelagert, während die Perchlorat-Gruppe die Koordinationszahl 4 hat. Diese Verschie-

denheit der Zähligkeit des Zentralatoms macht sich nun interessanterweise nicht in chemischer, sondern nur in kristallographischer Hinsicht bemerkbar. Während die Alkaliperchlorate rhombisch sind, erscheinen die Alkaliphosphorhexafluoride schon bei Zimmertemperatur regulär, während die Perchlorate erst bei höherer Temperatur (219°—308°) im regulären System auftreten [14]). Es ist anzunehmen, daß die Ursachen für das reguläre Auftreten der Phosphorhexafluoride einmal in dem hochsymmetrischen Bau des $[PF_6]'$-Ions liegen, dessen Zentralatom von Fluoratomen in oktaedrischer Anordnung vollkommen umgeben ist, und weiter in dem günstigen Größenverhältnis, in welchem die Kationen und die $[PF_6]'$-Ionen im Kristall vorliegen. Dieses günstige Größenverhältnis der Ionen zueinander wird bei den Perchloraten erst durch die thermischen Einflüsse erreicht. Eine Abweichung der Kristallstruktur der Phosphorhexafluoride von der der Perchlorate ist zudem von vonherein zu erwarten, weil die Molekularvolumina der Phosphorhexafluoride bedeutend größer sind als die der Perchlorate. Mit der größeren Zähligkeit des Zentralatoms der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure erhöht sich nämlich die Raumbeanspruchung des Anions, und mit dieser erhöhten Raumbeanspruchung des Anions verändert sich auch das Verhältnis von Anionen- zu Kationen-Volumen, sodaß notwendigerweise Perchlorate und Phosphorhexafluoride in verschiedenen Klassen kristallisieren müssen.

Weitere Säuren vom Typ HXF_6.

Ein dem der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure $H[PF_6]$ chemisch ähnliches Verhalten darf man wohl von den Hexafluorosäuren der Homologen des Phosphors erwarten, besonders von der Arsen- und der Antimon-hexafluorwasserstoffsäure, $H[AsF_6]$ und $H[SbF_6]$. Von diesen Säuren sind jedoch bisher nur einige Salze dargestellt worden, und man weiß über sie nur wenig. Einige leichtlösliche Alkalisalze wie $K[AsF_6]$, $Na[SbF_6]$, $K[SbF_6]$ und $NH_4[SbF_6]$ erhielt Marignac [15]) beim Eindunsten von Alkaliarseniaten und -antimoniaten mit Flußsäure. Die Nitrosoverbindungen dieser Säuren, $NO[AsF_6]$ und $NO[SbF_6]$, gewann O. Ruff [16]), als er Nitrosylfluorid auf Arsen- oder Antimon-pentafluorid einwirken ließ. Sonst sind noch die Hexafluorosäuren des Tantals und Niobs bekannt, $H[TaF_6]$ und $H[NbF_6]$. Von der Tantalhexafluorwasserstoffsäure stellte C. W. Balke [17]) die Salze der Alkalien, des Ammoniums und des Pyridins dar, von der

14) D. Vorländer u. E. Kaascht, B. **56**, 1157 (1923).
15) A. **145**, 243 (1868).
16) Ztschr. anorg. allgem. Chemie **58**, 325 (1908).
17) Journ. Amer. chem. Soc. **27**, 1141 (1905).

Niobhexafluorwasserstoffsäure gewannen Balke u. E. F. Smith [18]) die Salze des Rubidiums und Cäsiums.

Ich interessierte mich nun für die Frage, ob die Hexafluorsäuren von Arsen, Antimon, Tantal und Niob sich der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure chemisch ähnlich verhalten. Versuche ergaben, daß die Fluorosäuren der drei erstgenannten Elemente mit Nitronacetat tatsächlich schwerlösliche Niederschläge geben. Doch sind die Löslichkeiten aller Salze beträchtlich größer als die des Nitron-phosphorhexafluorids. Weitere orientierende Versuche zeigten, daß die Isolierung der übrigen Salze nicht immer so einfach ist, wie die der Phosphorhexafluoride, eben wegen der durchweg bedeutend größeren Löslichkeit.

Über die Arylfluorsulfonate.

Die Phosphorhexafluorwasserstoffsäure verhält sich, wie ich im vorhergehenden Teil darlegen konnte, in ihrer Salzbildung ähnlich wie die Säuren des Perchlorat-Typus $H[XA_4]$. Alle diese Säuren bilden in Wasser schwerlösliche Aryldiazoniumverbindungen. Während nun die Diazoniumperchlorate beim Erhitzen, auch schon beim Reiben heftig explodieren und zu den gefährlichsten Verbindungen gehören, die man kennt, zersetzen sich die Diazoniumsalze der komplexen Halogenosäuren beim Erhitzen ruhig. Die Diazoniumsalze der komplexen, in wasserfreiem Zustande nicht existenzfähigen Fluorosäuren zerfallen hierbei in der Weise, daß Arylfluorid gebildet wird. Die Reaktion wurde schon eingehend besprochen. Der Zerfall der Diazoniumfluorsulfonate $[Ar.N_2]^+ [SO_3F]^-$ war bisher nicht eingehend untersucht worden. Es interessierte nun, zu erfahren, in welcher Weise sich diese Verbindungen, die sich von einer nichtkomplexen und in wasserfreiem Zustande beständigen Fluorosäure ableiten, beim Erhitzen zersetzen.

Von den Aryldiazonium-fluorsulfonaten war bisher nur das o-Tolyldiazoniumsalz bekannt [19]). Um eine eingehende Untersuchung durchführen zu können, stellte ich neben diesem Salze noch eine Reihe von anderen Aryl-diazoniumfluorsulfonaten her. Die Salze wurden ähnlich wie die bereits bekannte Tolyldiazonium-Verbindung gewonnen. Ich stellte die Diazoniumfluorsulfonate in der Weise dar, daß ich in die möglichst konzentrierte wässrige Diazoniumsalzlösung feingepulvertes Ammoniumsulfonat eintrug. Dabei fielen die Aryldiazonium-fluorsulfonate aus. Sie wurden mit Alkohol und Aether gewaschen und scharf getrocknet und waren dann analysenrein; zur Bestimmung der Kristallform der Salze wurden kleine Proben

18) Journ. Amer. chem. Soc. **30**, 1661 (1908).
19) W. Lange, B. **60**, 962 (1927).

aus warmem Wasser umkristallisiert. Die Aryldiazonium-fluorsulfonate kristallisieren zumeist in farblosen Nadeln und Prismen, die Nitroverbindungen sind gelb. — — — Dargestellt wurden folgende Verbindungen:

Phenyldiazonium-fluorsulfonat $[C_6H_5 . N_2]SO_3F$,
o-Tolyldiazonium-fluorsulfonat $[C_7H_7 . N_2] SO_3F$,
p-Chlorphenyldiazonium-fluorsulfonat $[ClC_6H_4 . N_2] SO_3F$,
o-Nitrophenyldiazonium-fluorsulfonat,
m-Nitrophenyldiazonium-fluorsulfonat,
p-Nitrophenyldiazonium-fluorsulfonat, } $[(NO_2)C_6H_4 . N_2] SO_3F$,
Diphenylen-4.4-bis-diazonium-fluorsulfonat $[C_{12}H_8 . N_4](SO_3F)_2$.

Die Löslichkeit der Verbindungen sinkt mit steigendem Molekulargewicht. Beim Erhitzen schmelzen die Salze, um sich wenige Grade höher zu zersetzen. Die Zersetzungspunkte der dargestellten Diazoniumverbindungen liegen zwischen 85° und 150°; das Phenyldiazonium- und das o-Tolyldiazonium-Salz weisen die niedrigsten, die Nitrophenyldiazoniumsalze die höchsten Zersetzungspunkte auf.

Ich untersuchte nun die thermische Zersetzung, indem ich die scharf getrockneten Rohsalze über ihren Zersetzungspunkt erhitzte und die Zersetzungsprodukte reinigte. Die Zersetzung wurde in der Weise vorgenommen, daß die Salze in kleinen Portionen in einen Kolben eingetragen wurden, der auf einer bestimmten, über dem Zersetzungspunkt gelegenen Temperatur gehalten wurde. Dabei entwich der Stickstoff und ein dunkelgefärbtes Oel blieb zurück. Die Zersetzung der Nitrophenyldiazoniumverbindungen verlief lebhaft; ich führte sie daher in einem Verbrennungsrohr aus, das als Luftkühler wirkte; dazu breitete ich das Salz in dem Rohr in dünner Schicht aus und leitete die Zersetzung durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner an einem Ende ein. Die Zersetzung pflanzte sich dann, ohne daß weiter erhitzt wurde, mit mäßiger Schnelligkeit durch das Rohr fort. Es wurde beobachtet, daß der Zerfall der Nitrophenyldiazoniumsalze unter Flammenerscheinung vor sich geht.

Als Zersetzungsprodukte blieben dunkelgefärbte, feste Stoffe neben kleineren oder größeren Mengen einer öligen Flüssigkeit zurück. Die Rückstände der zersetzten Nitrophenyldiazonium-Verbindungen bestanden größtenteils aus kohligen Massen. Die Flüssigkeit trennte ich durch Wasserdampfdestillation oder durch Extraktion von dem festen Stoff. Durch Destillation bei Atmosphärendruck konnte sie gereinigt werden; nur die Nitrophenylverbindungen erforderten eine Vakuumdestillation. Das Zersetzungsprodukt des Diphenylen-bis-diazoniumsalzes ist bei Zimmertemperatur fest und wurde zur Reinigung wiederholt aus alkoholischer Lösung durch Verdünnen mit Wasser umgefällt.

Beim Analysieren der gereinigten Zersetzungsprodukte fand ich, daß in ihnen Arylfluorsulfonate vorlagen. Der Zerfall der

Diazoniumsalze verläuft also nach dem Reaktionsschema

$$[Ar.N_2]^+ [SO_3F]^- \rightarrow Ar.O.SO_2F + N_2.$$

Die Zersetzung geht demnach ganz anders vonstatten, als bei den früher genannten Diazoniumhalogenosalzen. Wir können hier eine gewisse Parallele erkennen:

Die wasserfreien, komplexen Halogenosäuren existieren nicht; beim Versuch, sie zu isolieren, tritt vollständiger Zerfall in die Komponenten ein, z. B. nach $H[XHal_4] \rightarrow HHal + XHal_3$. Auch die Ester existieren nicht; wenn sie bei einer Reaktion eigentlich entstehen sollten, tritt ebenfalls Zerfall ein nach $Alk(Ar)XHal_4 \rightarrow Alk(Ar)Hal + XHal_3$.

Die nichtkomplexe Fluorsulfonsäure HSO_3F ist dagegen auch wasserfrei vollkommen beständig; demgemäß lassen sich auch ihre Ester darstellen. Während jetzt die Arylester aufgefunden wurden, konnte ein Alkylester, nämlich Aethylfluorsulfonat, schon früher von W. Traube und F. Wunderlich[20]) dargestellt werden, und zwar entsteht dieser Ester durch Einleiten von Aethylen in Fluorsulfonsäure.

Die Ausbeuten an Arylfluorsulfonaten betragen ca. 40% der Theorie, an Nitroverbindungen nur 8—12%. Es müssen sich demnach noch Nebenreaktionen abspielen, welche die theoretisch zu erwartende Ausbeute stark herabmindern. Vielleicht wirkt bei der Umsetzung sowohl die SO_3F-Gruppe wie auch besonders eine etwa noch vorhandene NO_2-Gruppe stark oxydierend, und damit wäre die 40%ige Ausbeute an Phenylfluorsulfonat und die noch schlechtere an Nitrophenylfluorsulfonat erklärt. Dargestellt wurden folgende Verbindungen:

Phenyl-fluorsulfonat $C_6H_5.O.SO_2F$,
o-Tolyl-fluorsulfonat $C_7H_7.O.SO_2F$,
Diphenylen-4.4'-difluorsulfonat $C_{12}H_8(O.SO_2F)_2$,
p-Chlorphenyl-fluorsulfonat $C_6H_4Cl.O.SO_2F$,
o-Nitrophenyl-fluorsulfonat
m-Nitrophenyl-fluorsulfonat } $C_6H_4(NO_2).O.SO_2F$.
p-Nitrophenyl-fluorsulfonat

Die Verbindungen sind aromatisch riechende Flüssigkeiten, das Diphenylen-4.4'-difluorsulfonat ist hingegen bei Zimmertemperatur kristallisiert; es schmilzt bei 94.8°. Mit Ausnahme der Nitrokörper sind alle Substanzen farblos. Die Aryl-fluorsulfonate sind in Wasser unlöslich, löslich dagegen in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Die Beständigkeit der Arylsulfonate ist groß. Durch siedendes Wasser werden sie nicht angegriffen, selbst wenn es stark sauer ist. So konnten die flüssigen Verbindungen mit Ausnahme der Nitrophenyl-fluorsulfonate mit Wasserdampf übergetrieben werden, ohne daß die Ausbeute dadurch irgendwie gelitten hätte. Während sie also gegen Säuren vollkommen beständig

20) F. Wunderlich, Dissert. Berlin (1919); W. Traube, C **1921**, IV 910.

sind, werden die Arylfluorsulfonate durch wässrige Alkalien langsam hydrolysiert. Augenblicklich werden die Arylfluorsulfonate dagegen durch alkoholische Laugen unter Selbsterwärmung der Lösung und Bildung von aryl-schwefelsaurem Alkali zersetzt, nach

$$Ar.O.SO_2F + 2KOH \rightarrow Ar.O.SO_2.OK + KF + H_2O.$$

Ich bediente mich dieser Reaktion zur Analyse.

Chemisch und kristallographisch erscheinen die Fluorsulfonate $Me[SO_3F]$ den Perchloraten $Me[ClO_4]$ durchaus gleich. Vielleicht ist die Annahme berechtigt, daß auch der Zerfall der entsprechenden Diazoniumsalze in gleicher Weise erfolgt. Auch bei der Zersetzung der Aryldiazoniumperchlorate würden sich also zuerst Arylester bilden, die aber wegen ihrer Zersetzlichkeit sofort unter Explosion weiter zerfallen; denn es ist ja bekannt, daß alle Perchlorsäureester sehr explosiv sind. Jedoch steht auch der Annahme nichts im Wege, daß die nach dem Austritt des Stickstoffs aus dem Kation $[Ar.N_2]^+$ primär vorliegenden Aryl- und ClO_4'-Reste überhaupt nicht zur Esterbildung kommen, sondern daß die ClO_4-Gruppe wegen ihrer Instabilität sofort zerfällt und dadurch die explosiv verlaufende Oxydation des Aryls verursacht.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Alkalisalze der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure.

Ammonium-phosphorhexafluorid, NH_4PF_6.

Zur Darstellung des Ammonium-phosphorhexafluorids schüttelte ich 3 g des Nitronsalzes [21]), $C_{20}H_{16}N_4 . HPF_6$, mit einer zur Freisetzung des Nitrons mehr als hinreichenden Menge 25-proz., wässriger Ammoniaklösung und mit Chloroform im Scheidetrichter aus. Nach Abtrennung vom Chloroform dampfte ich die wässrige Lösung, die neben überschüssigem Ammoniak Ammonium-phosphorhexafluorid gelöst enthielt, in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Das so gewonnene Rohsalz, das ich in einer Ausbeute von 1.05 g = 98% der Theorie erhielt, war durch geringe Mengen von Phosphat und Fluorid verunreinigt. Zu seiner Reinigung löste ich es in wenig Wasser und dampfte die filtrierte Flüssigkeit im Platingefäß auf dem Wasserbade so weit ein, daß ein nasser Kristallbrei hinterblieb. Diesen trocknete ich auf Ton an der Luft. Die Ausbeute betrug 0.7 g = 65% der Theorie an analysenreinem Salz.

Die Kristalle des Ammonium-phosphorhexafluorids bestehen aus quadratischen, seltener rechteckigen Tafeln. Das Salz ist in Wasser sehr leicht mit neutraler Reaktion löslich und zudem löslich in Aceton, in Methyl- und Aethyl-Alkohol. Es zersetzt sich beim Erhitzen über 240°, ohne einen Schmelzpunkt zu zeigen.

Zur Bestimmung des Fluor- und Phosphorgehaltes des neuen Salzes dampfte ich die wässrige Lösung einer gewogenen Menge Ammonium-phosphorhexafluorids mit Natronlauge in einer Platinschale auf dem Wasserbade ein, spülte den Rückstand mit wenig Wasser in einen Silbertiegel und erhitzte nach dem Verdampfen des Wassers mit festem Aetznatron, bis der Boden des Tiegels dunkelrot wurde. Die erkaltete Schmelze löste ich in heißem Wasser, neutralisierte mit Salpetersäure und fällte aus der Lösung die Phosphat-Ionen mit Silbernitrat aus. Den abfiltrierten Phosphatniederschlag löste ich in Salpetersäure, entfernte aus der Lösung überschüssiges Silber durch Zugabe von Chlor-Ionen und bestimmte die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat. Aus dem Filtrat des Silberphosphat-Niederschlages fällte ich ebenfalls überschüssiges Silber durch zugegebene Chlor-Ionen aus und bestimmte das Fluor in üblicher Weise als

21) W. Lange, B. **61**, 799 (1928).

Calciumfluorid. Zur Phosphor- und Fluor-Analyse der folgenden Phosphorhexafluoride wurde ebenfalls nach dieser Methode verfahren, jedoch konnten die Substanzen sofort nach der Einwaage mit festem Aetznatron im Silbertiegel geschmolzen werden.

0.2000 g Sbst.: 0.2866 g CaF_2, 1366 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.1500 g Sbst. gaben bei der Destillation mit Lauge eine Ammoniakmenge, die zur Neutralisation 8.95 ccm 1/10-n. HCl verbrauchte.

$(NH_4)PF_6$. Ber. NH_4 11.06, P 19.03, F 69.90.
Gef. NH_4 10.76, P 19.04, F 69.75.

Natrium-phosphorhexafluorid-I-Hydrat, $NaPF_6, H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes dunstete ich eine Lösung von 0.8911 g Ammonium-phosphorhexafluorid mit 54.64 ccm 1/10-n. Natronlauge, also der theoretisch erforderlichen Menge, in einer Platinschale im Vakuum über Schwefelsäure ein. Den Rückstand löste ich in wenig Wasser, und die Lösung ließ ich nach dem Filtrieren auf einem Platindeckel an der Luft sehr langsam eindunsten. Die hierbei abgeschiedenen Kristalle befreite ich auf Ton von anhängender Mutterlauge.

Die Verbindung kristallisiert in dünnen Prismen, die flachgedrückt erscheinen. Sie schmelzen bei gelindem Erhitzen im Kristallwasser. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, Aceton, in Methyl- und Aethyl-Alkohol. An der Luft verwittert es erst nach längerer Zeit.

0.1028 g Sbst.: 0.0614 g $Mg_2P_2O_7$, 0.1288 g CaF_2.
$NaPF_6,H_2O$. Ber. P 16.67, F 61.28.
Gef. P 16.64, F 60.99.

Kalium-phosphorhexafluorid, KPF_6.

Das Kaliumsalz gewann ich durch Eindampfen einer Lösung von 0.98 g Ammonium-phosphorhexafluorid in 5 ccm Wasser mit 60 ccm 1/10-n. Kalilauge in einer Platinschale auf dem Wasserbade. Das hierbei zurückbleibende Rohsalz, das ich in quantitaver Ausbeute (1.08) erhielt, löste ich zur Reinigung in 5 ccm siedendem Wasser, filtrierte und kühlte hierauf in Eiswasser ab. Die ausgeschiedenen Kristalle trocknete ich nach dem Absaugen der Mutterlauge auf Ton an der Luft. Die Ausbeute an analysenreinem Salz betrug 0.97 g = 88% der Theorie.

Die Kristalle bestehen aus quadratischen und rechteckigen dicken Tafeln. Wie alle anorganischen Salze der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure besitzt auch die Kalium-Verbindung ein Lichtbrechungsvermögen, das dem des Wassers sehr ähnlich ist. Alle Salze erscheinen daher in wässriger Suspension gelartig, obgleich sie ausgezeichnet kristallisiert sind. Man er-

kennt den kristallinen Zustand natürlich sofort, sowie man sie abfiltriert.

In der Glaskapillare schmilzt das Kaliumsalz bis 310° nicht, auf dem Platindeckel erhitzt, zersetzt es sich unterhalb Rotglut. Man beobachtet, daß das Salz, wie auch die folgenden Phosphorhexafluoride, beim Erhitzen verknistert.

0.0946 g Sbst.: 0.0716 g $KClO_4$. — 0.2346 g Sbst.: 0.1412 g $Mg_2P_2O_7$, 0.2972 g CaF_2.

KPF_6. Ber. K 21.23, P 16.86, F 61.91.
Gef. K 21.36, P 16.78, F 61.66.

Vom Kalium-phosphorhexafluorid wurde die Löslichkeit in Wasser bestimmt. Dazu schüttelte ich es in einer Stöpselflasche auf der Schüttelmaschine. Nach zweistündigem Schütteln maß ich die Temperatur der Lösung, pipettierte 15 ccm ab und bestimmte den Salzgehalt der Lösung.

Löslichkeit in Wasser von 22.5°: 15 ccm Lösung = 1.1933 g Sbst. = 0.432 Mol/1.

Kalium-phosphorhexafluorid erhielt ich auch beim Ueberleiten von Phosphorpentafluorid über erhitztes Kaliumfluorid. Das Phosphorpentafluorid stellte ich nach H. J. Lucas und F. J. Ewing[22]) durch Erhitzen von Calciumfluorid und Phosphorpentoxyd her. Das für den Versuch notwendige Kaliumfluorid wurde scharf getrocknet. Da bei dem Versuch nur ein geringer Teil des angewandten Kaliumfluorids in Kalium-phosphorhexafluorid übergeführt wurde, konnte ich dieses nicht isolieren, sondern ich mußte die PF_6'-Ionen mit Nitron fällen.

Zur Ausführung des Versuches entwickelte ich in einem Kupferrohr durch kräftiges Erhitzen mit einem Teklu-Brenner aus 74 g CaF_2 und 34 g P_2O_5 Phosphorpentafluorid und leitete es über 2,3 g auf dunkle Rotglut erhitztes Kaliumfluorid, das sich in einem angeschlossenen, passend gebogenen Kupferrohr befand. Nach ¾stündiger Dauer wurde der Versuch abgebrochen. Das Gemenge von Kaliumfluorid und Kaliumphosphorhexafluorid löste ich in heißem Wasser und gab zu der Lösung Nitronacetat, bis ein erneuter Zusatz keinen Niederschlag mehr hervorrief. Die Ausbeuten schwankten sehr stark und waren abhängig von dem verschieden starken Erhitzen des vorgelegten Kaliumfluorids. Ich fand, daß ich bei Dunkelrotglut des Kupferrohres die beste Ausbeute bekam; sie betrug 2.1 g Nitronsalz.

Rubidium-phosphorhexafluorid, $RbPF_6$.

Da ich feststellte, daß dieses Salz in Wasser schwerlöslich ist, verfuhr ich zur Gewinnung desselben folgendermaßen:

0.88 Rubidiumchlorid wurden in 2 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1.25 g Ammonium-phosphorhexafluorid in

22) Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1270 (1927).

6 ccm Wasser versetzt. Nach ½stündigem Einstellen in Eiswasser wurde der kristalline Niederschlag nach dem Absaugen mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. Die Ausbeute an Rohsalz betrug 1.22 g = 80% der Theorie. Zur Reinigung kristallisierte ich aus 10 ccm siedendem Wasser um. Ausbeute an analysenreinem Salz: 1.02 g.

Das Rubidium-phosphorhexafluorid kristallisiert in quadratischen, seltener rechteckigen, dicken Tafeln. Beim Erhitzen verhält es sich ähnlich wie das Kaliumsalz.

Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 25°: 0.0759 Mol/1. (10 ccm Lösung enthalten 0.1745 g Substanz).

0.2152 g Sbst.: 0.1735 g $RbClO_4$. — 0.1764 g Sbst.: 0.0838 g $Mg_2P_2O_7$, 0.1788 g CaF_2.

$RbPF_6$. Ber. Rb 37.09, P 13,47, F 49.46.
Gef. Rb 37.26, P 13.24, F 49.34.

Cäsium-phosphorhexafluorid, $CsPF_6$.

Zur Darstellung des Cäsiumsalzes löste ich 1,2 g Ammonium-phosphorfluorid in 5 ccm Wasser und fügte hierzu eine Lösung von 0.9 g Cäsiumchlorid in 3 ccm Wasser. Nach halbstündigem Abkühlen in Eis wurde der Niederschlag abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute an Rohsalz betrug 1.2 g = 80% der Theorie. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung aus 15 ccm siedendem Wasser umkristallisiert. Ausbeute an analysenreinem Salz: 0.95 g.

Das Salz erscheint in quadratischen, zum Teil rechteckigen, dicken Tafeln, die sich in Wasser schwer lösen. Beim Erhitzen verhält es sich wie das Kaliumsalz.

Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 25°: 0.0302 Mol/1. (20 ccm enthalten 0.1670 g Sbst.)

0.1058 g Sbst.: 0.0874 g $CsClO_4$. — 0.1662 g Sbst.: 0.0662 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.1032 g Sbst.: 0.0876 g CaF_2.

$CsPF_6$. Ber. Cs. 47.80, P11.17, F. 41.04.
Gef. Cs 47.22, P 11.10, F 41.32.

Komplexsalze der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure.

Kobalt (II)-phosphorhexafluorid-6-Ammin, $Co(PF_6)_2, 6NH_3$.

Dieses Salz stellte ich dar, indem ich zu einer Lösung von 1 g Ammonium-phosphorhexafluorid in 4 ccm Wasser eine Auflösung von 1.72 g Kobaltsulfat in 16 ccm 15-proz. Ammoniak fügte. Den ausfallenden, kristallinen Niederschlag saugte ich sofort ab, wusch ihn mit ammoniakalischem Wasser, dann mit Alkohol und Aether, trocknete kurz auf Ton an der Luft und

brachte das getrocknete Salz in ein bereitstehendes Wägegläschen. Ausbeute 1.3 g. Die gewonnene Substanz war analysenrein.

Die Verbindung bildet ein rosafarbenes, feinkristallines Pulver, das in Wasser schwerlöslich ist und sich unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit schnell blaugrün färbt. Beim Erhitzen über 130° spaltet es Ammoniak ab, bei 196° hört diese Ammoniakabgabe auf; es liegt dann ein dunkelpurpur gefärbtes niederes Ammin vor, das sich über 223° weiter zersetzt.

Das Kobalt wurde elektrolytisch bestimmt.

0.6257 g Sbst.: 0.0840 g Co. — 0.2854 g Sbst. (dest. mit Lauge): 38.50 ccm 1/10-n. HCl.

$Co(PF_6)_2, 6NH_3$. Ber. Co 13.06, NH_3 22.65.
Gef. Co 13.43, NH_3 22.97.

Nickel-phosphorhexafluorid-6-Ammin, $Ni(PF_6)_2, 6NH_3$.

0,7 g kristallisiertes Nickelnitrat wurden in wenig Wasser gelöst und mit 25-proz. wässrigem Ammoniak bis zur klaren Auflösung des zuerst ausfallenden Niederschlages versetzt; schließlich wurde tropfenweise eine Lösung von 0.65 g Ammonium-phosphorhexafluorid in 10 ccm Wasser hinzugefügt. Nach kurzem Abkühlen in Eiswasser wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Ammoniakwasser gewaschen und auf Ton an der Luft oder im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.76 g.

Die Kristalle bestehen aus lila gefärbten Oktaedern, die beim Reiben elektrisch werden. Sie sind in Wasser schwerlöslich; die geringe Wasserlöslichkeit wird durch Zugabe von Ammoniak noch vermindert.

Das Nickel wurde mit Dimethylglyoxim bestimmt.

0.3190 g Sbst.: 0.2018 g Ni-gly. — 0.2148 g Sbst. (destilliert mit Lauge): 28.78 ccm 1/10-n. HCl.

$Ni(PF_6)_2, 6NH_3$. Ber. Ni 13.01, NH_3 22.66.
Gef. Ni 12.85, NH_3 22.82.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde der Nickelgehalt von 10 ccm Lösung festgestellt.

Löslichkeit in Wasser von 21°: 0.0018 Mol/1. (10 ccm Lösung enthalten 0.00106 g Ni).

Kupfer-phosphorhexafluorid-5-Ammin-1-Hydrat, $Cu(PF_6)_2, 5NH_3, 1H_2O$.

0.133 g Kupferhydroxyd und 0.45 g Ammonium-phosphorhexafluorid löste ich in ca. 8 ccm 25-proz. Ammoniak unter Erwärmen auf, filtrierte die heiße Lösung und kühlte durch Eiswasser. Nach einiger Zeit saugte ich den Niederschlag ab, wusch ihn mit einigen ccm wässrigem Ammoniak, dann mit Alkohol und Aether und trocknete hierauf kurze Zeit auf Ton an der

Luft. Ausbeute 0.35 g. Die gewonnenen Kristalle waren analysenrein.

Die Substanz erscheint in blauen, gut ausgebildeten Oktaedern, die in Wasser schwerlöslich sind. Sie lösen sich in Aceton. An der Luft verlieren sie Ammoniak, nehmen solches aber in einer Ammoniak-Atmosphäre wieder auf.

0.1687 g Sbst.: 0.0238 g Cu. — 0.2749 g Sbst. (dest. mit Lauge): 30.62 ccm 1/10-n. HCl.

$Cu(PF_6)_2, 5NH_3, 1H_2O$. Ber. Cu 13.92, NH_3 18.64.
Gef. Cu 14.11, NH_3 18.97.

Beim Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure ging die Kupfer-pentammin-Verbindung in das

Kupfer-tetrammin-phosphorhexafluorid, $Cu(PF_6)_2, 4NH_3$

über. Dabei erlitten die Kristalle keine Formänderung, nur eine Farbvertiefung war bemerkbar. Das Salz schmilzt gegen 226° unter vorherigem Sintern unzersetzt, ohne jedoch einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen. Es ist ebenfalls in Aceton löslich. Die Kristalle absorbieren leicht Ammoniak, wobei die Farbe heller als die des Pentammins wird.

0.1432 g Sbst.: 0.216 g Cu.

$Cu(PF_6), 4NH_3$. Ber. Cu 15.07. Gef. Cu 15.08.

Kupfer-phosphorhexafluorid-2-Aethylendiamin-2-Hydrat, $Cu(PF_6)_2, 2en, 2H_2O$.

0.0976 g Cu $(OH)_2$ und 0.326 g Ammonium-phosphorhexafluorid wurden in 1.5 g 10-proz. wässriger Aethylendiamin-Lösung aufgelöst. Die Lösung dunstete ich im Vakuum über Schwefelsäure stark ein, wobei sich Kristalle ausschieden. Diese wurden auf Ton an der Luft getrocknet. Ich erhielt lange, blauviolette Nadeln, die in Aceton mit blauvioletter Farbe löslich sind. In Wasser ist die Verbindung mit blauvioletter Farbe mäßig löslich. Die Substanz nimmt kein Ammoniak auf. Sie schmilzt unter vorhergehendem Sintern unscharf zwischen 112.5 und 115° ohne Zersetzung zur dunkelblauen Flüssigkeit.

0.3509 g Sbst: 0.0438 g Cu.

$Cu(PF_6)_2, 2en, 2H_2O$. Ber. Cu 12.47. Gef. 12.48.

Kupfer-phosphorhexafluorid-5-Pyridin-1-Ammin-1-Hydrat, $Cu(PF_6)_2, 5py, NH_3, H_2O$.

0.63 g Kupferchlorid löste ich in wenig Wasser und versetzte hiernach mit Pyridin bis zur klaren Auflösung. Hierzu gab ich dann eine Lösung von 1.2 g Ammonium-phosphorhexafluorid und stellte in Eiswasser. Das Gesamtvolumen betrug 10 ccm.

Nach ½-stündigem Abkühlen saugte ich die Kristalle ab und trocknete auf Ton kurze Zeit. Ausbeute 1.6 g.

Das Salz bildet blaue, rechteckige und kubische Kristalle. Es ist an der Luft zersetzlich. Beim Erhitzen zerfällt es, ohne einen Schmelzpunkt zu zeigen. Beim Umkristallisieren des Salzes wurden noch Verbindungen anderer Zusammensetzung erhalten, die aber nicht weiter untersucht wurden.

0.5512 g Sbst.: 0.0444 g Cu. — 0.3133 g Subst.: 30.14 ccm N (750.4 mm, 19.5°).

$Cu(PF_6)_2, 5py, NH_3, H_2O$. Ber. Cu 8.11, N 10.72.
Gef. Cu 8.06, N 11.08.

Organische Salze der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure.

Tetramethylammonium-phosphorhexafluorid, $(CH_3)_4N.PF_6$.

Das Salz wurde erhalten, als 1 g Ammonium-phosphorhexafluorid in 40 ccm heißem Wasser gelöst und die berechnete Menge Tetramethylammonium-Lauge tropfenweise zugegeben wurde. Ausbeute 0.85 g. Zur Reinigung wurden 0.63 g Rohprodukt aus 76 ccm siedendem Wasser umkristallisiert; Ausbeute: 0.45 g.

Man erhält tetragonale Dipyramiden, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Die Substanz zerfällt über 305°, ohne einen Schmelzpunkt zu zeigen. Wie alle organischen Phosphorhexafluoride erscheint auch dieses Salz in wässriger Suspension kristallin.

0.1152 g Sbst.: 6.50 ccm N (751.5 mm, 19.5°). — 0.1216 g Sbst.: 0.0620 g $Mg_2P_2O_7$, 0.1292 g CaF_2.

$(CH_3)_4N.PF_6$. Ber. N 6.39, P 14.17, F 52.03.
Gef. N 6.51, P 14.21, F 51.72.

Löslichkeit in Wasser von 21°: 5 ccm Lsg. = 0.0084 g Sbst. = 0.0077 Mol/l.

Tetraäthylammonium-phosphorhexafluorid, $(C_2H_5)_4N.PF_6$.

Die Verbindung wurde durch Eindampfen von Ammoniumsalzlösung mit der berechneten Menge von Lauge auf dem Wasserbade gewonnen. 0.8 g Rohprodukt wurden aus 33 ccm siedendem Wasser umkristallisiert; Ausbeute 0.5 g.

Die Substanz kristallisiert in kurzen Prismen, die in Wasser schwer löslich sind. Sie schmelzen bei ca. 331° (unkorr.).

0.2840 g Sbst.: 13.04 ccm N (755.4 mm, 21°).

$(C_2H_3)_4N.PF_6$. Ber. N 5.09. Gef. N 5.30.

Benzoldiazonium-phosphorhexafluorid, $C_6H_5 . N_2 . PF_6$.

Zur Darstellung des Salzes diazotierte ich zunächst 1 g Anilin. Hierauf versetzte ich mit einer eiskalten Lösung von 1.6 g Ammonium-phosphorhexafluorid in 5.5 ccm Wasser. Den entstandenen Niederschlag saugte ich ab, wusch ihn erst mit 3 ccm eiskaltem Wasser, dann mit Alkohol und Aether und trocknete ihn schließlich auf Ton. Ausbeute 2.08 g einer schon analysenreinen Substanz. Die Diazoniumverbindung konnte ich aus Wasser umkristallisieren. Dazu löste ich 1.06 g Benzoldiazoniumsalz in 90 ccm Wasser von 30° und kühlte das Filtrat durch Eiswasser. Nach einer halben Stunde wurde der Niederschlag abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausbeute 0.38 g.

Das Salz erscheint nach dem Umkristallisieren in farblosen, prismatischen, schief abgeschnittenen Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether schwerlöslich sind. Das Salz schmilzt bei 118.2° (unkorr.) zur gelben Flüssigkeit, um sich gleich danach zu zersetzen. Es ist in trocknem Zustande bei Zimmertemperatur vollkommen beständig, auch ist es weder stoß- noch schlagempfindlich. Diese Eigenschaft besitzen auch die folgenden Diazoniumsalze.

Zur Stickstoffbestimmung wurde die abgewogene Substanz in einem Erlenmeyerkölbchen, das auf der einen Seite mit einem mit Kalilauge gefüllten Azotometer verbunden war, mit Wasser erhitzt. Hierbei entwickelte sich ein gleichmäßiger Strom von Stickstoff, der in das Azotometer übergetrieben wurde.

0.3386 g Sbst.: 33.30 ccm N (740.3 mm, 20°).

$C_6H_5 . N_2 . PF_6$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.16.

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Salzes in Wasser stellte ich eine bei 0° gesättigte Lösung her, pipettierte 5 ccm ab und bestimmte, wie beschrieben, den Stickstoffgehalt der Salzlösung: 5 ccm Lsg.: 4.42 ccm N (744 mm, 23°). Löslichkeit in Wasser von 0°: 0.036 Mol/1.

o-Toluoldiazonium-phosphorhexafluorid, $C_7H_7 . N_2 . PF_6$.

Die Verbindung fiel als schwerlöslicher Niederschlag, als ich eine Lösung von 1.5 g Ammoniumsalz zu einer Lösung der berechneten Menge von o-Toluoldiazoniumchlorid gab. Das Gesamtvolumen der Flüssigkeit betrug 14 ccm; Ausbeute 1.85 g eines schon zur Analyse reinen Salzes. 0.75 g wurden aus 81 ccm Wasser von 30° umkristallisiert. Ausbeute 0.12 g.

Ich erhielt rechteckige, langgestreckte, farblose Prismen, die in Wasser, Alkohol und Aether schwerlöslich sind. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 117°, doch hängt die Temperatur wie bei den anderen Diazoniumsalzen von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab.

0.3516 g Sbst.: 31.70 ccm N (760 mm, 18.5°).
$C_7H_7.N_2.PF_6$. Ber. N 11.25. Gef. N 11.18.

Löslichkeit in Wasser von 0°: 10 ccm Lsg. = 3.08 ccm N (753 mm, 21°) = 0.013 Mol/1.

Diphenylen-4.4'-bis-diazonium-phosphorhexafluorid, $C_{12}H_8N_4(PF_6)_2$.

Zur Darstellung dieses Salzes gab ich eine Lösung von 1,5 g Ammoniumphosphorhexafluorid in 2 ccm Wasser tropfenweise zu 11 ccm einer diazotierten Benzidin-Lösung von berechnetem Gehalt. Nach Abkühlen durch Eiswasser saugte ich ab, wusch den Niederschlag mit 2 ccm eiskaltem Wasser, dann mit Alkohol und Aether und trocknete auf Ton an der Luft. Ausbeute 2.07 g eines schon analysenreinen Produkts. 0.2 g wurden aus 90 ccm Wasser von 50° umkristallisiert; Ausbeute 0.07 g.

Die Verbindung bildet ein mikrokristallines Pulver von schwach gelbbrauner Farbe, das in Wasser, Alkohol und Aether schwerlöslich ist. Das Salz schmilzt bei 144.5° (unkorr.) und zersetzt sich bei 150° unter Bildung von Stickstoff, Phosphorpentafluorid und 4.4'-Difluordiphenyl. Letzteres, eine feste Substanz, wurde in siedendem Alkohol gelöst, durch Verdünnen mit Wasser gefällt, abgesaugt und hierauf aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Es zeigte sämtliche in der Literatur beschriebenen Eigenschaften.

0.3500 g Sbst.: 33.60 ccm N (760 mm, 20°).
$C_{12}H_8N_4(PF_6)_2$. Ber. N 11.25. Gef. N 11.18.

Löslichkeit in Wasser von 0°: 20 ccm Lösung = 1.50 ccm N (760 mm, 18°) = 0.0016 Mol/1.

Pyridin-phosphorhexafluorid, C_5H_5N, HPF_6.

0.47 g Pyridin wurden in 0.72 g 50-proz. Essigsäure gelöst und mit einer Lösung von 0.98 g Ammonium-phosphorhexafluorid in 3 ccm Wasser versetzt. Nach Abkühlen durch Eiswasser wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und aus 2.5 ccm heißem Wasser umkristallisiert; Ausbeute 0.75 g.

Das Pyridinsalz bildet langgestreckte, prismatische Nadeln, die über 170° zu sintern beginnen und bei 206° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen. Es ist in Wasser mäßig löslich.

3.666 mg Sbst.: 0.208 ccm N (753 mm, 21.5°).
C_5H_5N, HPF_6. Ber. N 6.22. Gef. N 6.52.

Strychnin-phosphorhexafluorid, $C_{21}H_{22}N_2O_2, HPF_6$.

Die Verbindung fiel als ein farbloser Niederschlag aus, als ich 0.67 g Strychnin, als Acetat gelöst, zu einer Lösung von 0.326 g Ammonium-phosphorhexafluorid in 1 ccm Wasser gab.

Den Niederschlag saugte ich ab und kristallisierte ihn aus 43 ccm siedendem Wasser um. Das Salz neigt stark zur Uebersättigung.

Das umkristallisierte Salz bildet dicke Tafeln, die fast rechteckig sind. Die Ecken sind zumeist abgeschnitten. Bei 223° beginnt die Zersetzung des Salzes.

0.3324 g Sbst.: 16.70 ccm N (740 mm, 18.2°).
$C_{21}H_{22}N_2O_2, HPF_6$. Ber. N 5.83. Gef. N 5.73.

Brucin-phosphorhexafluorid, $C_{23}H_{26}N_2O_4, HPF_6$.

Dieses Salz gewann ich, als ich 0.93 g Brucin, in der eben benötigten Menge Essigsäure gelöst, zur Lösung von 0.33 g Ammonium-phosphorhexafluorid in einigen ccm Wasser fügte. Nach ½stündigem Abkühlen in Eiswasser saugte ich den ausgefallenen Niederschlag ab und kristallisierte ihn aus 36 ccm siedendem Wasser um. Ausbeute 1.2 g.

Die Kristalle bilden rechteckige Tafeln, die häufig zu Büscheln zusammengesetzt sind. Die Substanz schmilzt bei 227° unter Zersetzung.

4.407 mg Sbst.: 0.209 ccm N (739 mm, 19°).
$C_{23}H_{26}N_2O_2, HPF_6$. Ber. N 5.19. Gef. N 5.39.

Morphin-phosphorhexafluorid, $C_{17}H_{19}NO_3, HPF_6$.

Die Verbindung wurde hergestellt durch Zusammengeben konzentrierter, wässriger Lösungen von 0.33 g Ammonium-phosphorhexafluorid und 0.64 g Morphin-hydrochlorid; das Endvolum betrug 10 ccm. Der Niederschlag wurde aus 1 ccm Wasser umkristallisiert. Ausbeute 0.18 g.

Das Salz erscheint in langen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Es schmilzt unter Zersetzung gegen 170°.

0.1313 g Sbst.: 3.97 ccm N (734 mm, 18.5°).
$C_{17}H_{19}NO_3, HPF_6$. Ber. N 3.25. Gef. N 3.42.

Cocain-phosphorhexafluorid, $C_{17}H_{21}NO_4, HPF_6$.

Cocain-hydrochlorid wurde in 2 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.25 g Ammonium-phosphorhexafluorid versetzt. Der abgesaugte Niederschlag wurde aus 20 ccm Wasser umkristallisiert. Ausbeute 0.42 g.

Beim Umkristallisieren erhält man rechteckige, dicke Tafeln, die unter vorhergehendem Sintern bei 171.5° schmelzen.

0.1842 g Sbst.: 5.30 ccm N (746 mm, 23°).
$C_{17}H_{21}NO_4, HPF_6$. Ber. N 3.12. Gef. N 3.26.

Reaktionen des PF_6'-Ions mit Malachitgrün und Methylenblau.

Zur Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit des PF_6'-Ions mit Malachitgrün und Methylenblau wurde eine 1%ige, wässrige Ammoniumsalzlösung hergestellt und allmählich soweit ver-

dünnt, bis bei Zugabe der Farbstofflösungen von bestimmter Konzentration keine Bildung eines Niederschlages mehr beobachtet werden konnte. Hierbei stellte ich fest, daß 5 ccm einer 0.05-proz. Malachitgrünlösung mit 5 ccm einer 0.00066-proz. Ammoniumsalzlösung nach einiger Zeit noch einen Niederschlag gaben. Ebenso reagierten 5 ccm einer 0.01-proz. Methylenblau-Lösung noch sichtlich miteinander.

Salze der Arsen- und der Antimonhexafluorosäure.

Nitron-arsenhexafluorid-1-Hydrat, $C_{20}H_{16}N_4, HAsF_6, H_2O$.

2.00 g KH_2AsO_4 wurden in 4 g 40proz. Flußsäure gelöst und dann bis zur breiigen Konsistenz auf dem Wasserbade eingedampft. Der feuchte Kristallbrei wurde in Wasser gelöst und mit Ammoniumacetat und 3.5 g Nitron — in Essigsäure gelöst — versetzt. Das Endvolumen betrug 33 ccm. Es schied sich ein Niederschlag aus, der abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Ausbeute 5.05 g. 1.50 g Salz wurden aus 23 ccm siedendem Wasser umkristallisiert. Ausbeute 0.25 g.

Die Kristalle sind farblose, nadelförmige und auch derbe, vierseitige Prismen, die leich löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol sind. In Wasser ist das Salz bedeutend löslicher als das entsprechende Phosphorhexafluorid. An der Luft verwittert es in kürzerer Zeit nicht; beim Erhitzen auf 100° oder im Vakuum verliert das Salz sein Kristallwasser und schmilzt dann bei 210° (unkorr.) zur klaren Flüssigkeit. In kaltem Wasser wird das AsF_6'-Ion langsam hydrolisiert; die Hydrolyse wird durch Erhitzen sehr beschleunigt.

0.3408 g Sbst.: 31.10 ccm N (753.6 mm, 20°).

$C_{20}H_{16}N_4, HAsF_6, H_2O$. Ber. N 10.79. Gef. N 10.54.

Nitron-antimonhexafluorid-2-Hydrat, $C_{20}H_{16}N_4$, $HSbF_6$, $2H_2O$.

Zur Gewinnung dieser Verbindung wurden 5.44 g Kaliumpyroantimoniat in 10 g 40-proz. Flußsäure auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne eingedampft. Hiernach wurde in Wasser gelöst, Ammoniumacetat und 6.24 g Nitron — in Essigsäure gelöst — hinzugefügt und in Eis gestellt. Gesamtvolumen 75 ccm. Die ausgeschiedene Substanz wurde nach dem Absaugen mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 10.2 g. Das Salz wurde aus 230 ccm Wasser umkristallisiert. Ausbeute 4.55 g.

Das Nitron-antimonhexafluorid bildet farblose, nadelige Prismen von annähernd rechteckigem Querschnitt, selten hemimorphe Formen in dicken Tafeln, die von Rhomben abgeleitet

scheinen. Es löst sich leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol; in Wasser ist es leichter löslich als das entsprechende Phosphorhexafluorid, schwerer löslich als das entsprechende Arsenhexafluorid. An der Luft ist es längere Zeit beständig; erhitzt man es auf dem Wasserbad oder bringt man es ins Vakuum, so gibt es sein ganzes Kristallwasser ab. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 193.5° (unkorr.) unzersetzt zur klaren Flüssigkeit. Das SbF_6'-Ion erleidet in wässriger Lösung nur sehr schwer Hydrolyse.

0.3491 g Sbst.: 29.85 ccm N (755.6 mm, 19°).

$C_{20}H_{16}N_4, HSbF_6, 2H_2O$. Ber. N 9.58. Gef. N 9.94.

Arylfluorsulfonate.

Phenyl-fluorsulfonat, $C_6H_5.O.SO_2F$.

Zur Herstellung des als Ausgangspunkt benötigten Phenyldiazonium-fluorsulfonats, $C_6H_5N_2.SO_3F$, diazotierte ich 76 g Anilin in 143 ccm rauchender Salzsäure und rührte in die filtrierte Lösung nach und nach 96.5 g feingepulvertes Ammonium-fluorsulfonat ein. Während dieser ganzen Operation kühlte ich gut mit Eis. Nachdem sich alles Ammonium-fluorsulfonat umgesetzt hatte, saugte ich den Niederschlag ab, wusch ihn mit Alkohol und Aether und brachte ihn ins Vakuum über Schwefelsäure. Ausbeute 103 g = 60% der Theorie. Eine Probe des Salzes wurde aus lauwarmem Wasser umkristallisiert.

Man erhält farblose Nadeln, deren Zersetzungspunkt bei 90.0—94.6° liegt; die Temperatur der Zersetzung hängt von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab. Die Substanz löst sich ziemlich leicht in Wasser und in Alkohol, wenig in Aether.

Ich zersetzte 34 g Phenyldiazonium-fluorsulfonat, indem ich das Salz in einen Kolben eintrug, der in einem Oelbade auf 110° gehalten wurde. Die entstandene Flüssigkeit, das Phenylfluorsulfonat, das durch feste Stoffe getrübt und dunkelbraun gefärbt war, destillierte ich mit Wasserdampf und nahm es in Aether auf. Die ätherische Lösung wurde einige Male mit Wasser gewaschen und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Nach zweistündigem Trocknen wurde der Aether abdestilliert. Das zurückbleibende Oel wurde schließlich durch fraktionierte Destillation bei Atmosphärendruck gereinigt. Ich erhielt eine Ausbeute von 12 g = 40% der Theorie.

Das Phenylfluorsulfonat ist eine farblose, anisol-ähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp.$_{756}$ 179.6°. Es ist unlöslich in Wasser, löslich hingegen in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Pyridin. Siedendes Wasser greift die Verbindung nicht an, auch nicht, wenn es angesäuert worden ist. Gegen konzentriertere Säuren ist die Flüssigkeit verhältnismäßig beständig. Wässrige Alkalien bewirken hingegen langsame hydrolytische Zersetzung;

schnell wird das Fluor aus der Verbindung durch alkoholische Lauge nach

$$C_6H_5 . O . SO_2F + 2KOH = C_6H_5 . O . SO_2 . OK + KF + H_2O$$

abgespalten; ich bediente mich dieser Reaktion zur Bestimmung des Schwefels in den Aryl-fluorsulfonaten.

Zur Analyse löste ich die Verbindung in Alkohol und gab alkoholische Kalilauge zu; hierauf verdampfte ich den Alkohol auf dem Wasserbade, säuerte mit Salzsäure an, dampfte in einer Platinschale nochmals ein, löste in Wasser und filtrierte vom ausgeschiedenen Phenol ab. Aus dem Filtrat fällte ich die Schwefelsäure als Bariumsulfat in üblicher Weise.

0.3285 g Sbst.: 0.4912 g CO_2, 0.0912 g H_2O. — 0.3336 g Sbst.: 0.4372 g $BaSO_4$.

$C_6H_5SO_3F$. Ber. C 40.89, H 2.86, S 1821.
Gef. C 40,78, H 3.11, S 18.00.

o-Tolyl-fluorsulfonat, $C_7H_7 . O . SO_2F$.

Das bereits von W. Lange [23]) dargestellte o-Tolyl-diazonium-fluorsulfonat, $C_7H_7N_2 . SO_3F$, erhielt ich in einer Ausbeute von 55% der Theorie.

55 g o-Tolyldiazonium-fluorsulfonat wurden in einem Glaskolben bei 125° Badtemperatur zersetzt. Das zurückbleibende Oel wurde mit Wasserdampf übergetrieben, in Aether aufgenommen und nach Verdampfen des Aethers durch Destillation bei Atmosphärendruck fraktioniert. Ausbeute 20.6 g = 43% der Theorie.

Die Verbindung erscheint als farblose Flüssigkeit vom Sdp.$_{754}$ 191.6—192.6°. Sie löst sich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Pyridin wie das Phenyl-fluorsulfonat.

0.2691 g Sbst.: 0.4359 g CO_2, 0.0928 g H_2O. — 0.6386 g Sbst.: 0.7708 g $BaSO_4$.

$C_7H_7SO_3F$. Ber. C 44.19, H 3.71, S 16.86.
Gef. C 44.18, H 3.86, S 16.58.

Diphenylen-4.4'-difluorsulfonat, $C_{12}H_8(O . SO_2F)_2$.

Zur Gewinnung des Diphenylen-4.4'-bis-diazonium-fluorsulfonats, $C_{12}H_8N_4(SO_3F)_2$, gab ich unter Umrühren 35 g festes Ammonium-fluorsulfonat zur Lösung von 25 g diazotiertem Benzidin, saugte ab, wusch den Niederschlag mit Alkohol und Aether und trocknete ihn im Vakuum über Schwefelsäure. Ausbeute 25 g = 45% der Theorie.

Gelbes Pulver, das sich bei 132.2—134.2° lebhaft zersetzt. In Alkohol löst es sich beträchtlich.

---

23) B. **60**, 962 (1927).

36 g Diphenylen-bis-diazonium-fluorsulfonat zersetzte ich bei 145° in einem Glaskolben. Den Zersetzungsrückstand, der beim Erkalten fest wurde, zog ich mit 50 ccm siedendem Aethylalkohol aus. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser fiel die gesuchte Verbindung aus, blieb aber größtenteils suspendiert und mußte durch Kaliumchlorid ausgesalzen werden. Zur Reinigung des Niederschlages schüttelte ich ihn mit stark verdünnter Natronlauge durch. Nach dem Absaugen des Niederschlages löste ich ihn wiederum in Alkohol und fällte durch Verdünnen mit schwach alkalischem Wasser. Ausbeute 7.5 g = 25% der Theorie.

Die Verbindung besteht aus farblosen, kräftig aromatisch riechenden Nadeln, die unter vorhergehendem Sintern ohne Zersetzung bei 94.8° schmelzen. Sie löst sich in den gleichen Lösungsmitteln, wie die vorher dargestellten Arylfluorsulfonate.

0.4549 g Sbst.: 0.5919 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_8(SO_3F)_2$. Ber S 18.31. Gef. S 17.87.

p-Chlorphenyl-fluorsulfonat, $ClC_6H_4 . O . SO_2F$.

p-Chlorphenyldiazonium-fluorsulfonat, $ClC_6H_4N_2SO_3F$, gewann ich durch Eintragen von 25 g feingepulvertem Ammonium-fluorsulfonat in die Lösung von 24 g diazotiertem p-Chloranilin in 80 ccm Wasser. Ich erhielt eine Ausbeute von 22 g = 50% der Theorie. Eine Probe des Salzes wurde aus warmem Wasser umkristallisiert.

Farblose derbe Prismen mit abgeschrägten Endflächen, die sich bei 120.6° und darüber zersetzen.

Die Zersetzung von 22 g p-Chlorphenyl-diazoniumfluorsulfonat führte ich bei 145° Badtemperatur im Glaskolben aus. Die zurückbleibende ölige Flüssigkeit trennte ich von festen Stoffen durch Extrahieren mit Aether. Die ätherische Lösung schüttelte ich mehrmals mit stark verdünnter Natronlauge und danach mit Wasser und trocknete schließlich über Natriumsulfat. Nach Verdampfen des Aethers fraktionierte ich durch Destillation bei Atmosphärendruck. Ich gewann 7.1 g = 37% der Theorie an p-Chlorphenyl-fluorsulfonat. Die Verbindung stellt eine bei Zimmertemperatur farblose, stark aromatisch riechende Flüssigkeit dar vom Sdp.$_{753}$ 208—211°.

0.2447 g Sbst.: 0.2616 g $BaSO_4$.

$ClC_6H_4SO_3F$. Ber. S 15.23. Gef. S. 14.68.

o-Nitrophenyl-fluorsulfonat, $C_6H_4(NO_2) . O . SO_2F$.

Zur Darstellung der Nitrophenyldiazonium-Verbindungen, $(NO_2)C_6H_4N_2 . SO_3F$, fügte ich 18 g festes Ammoniumfluorsulfonat unter Umrühren zur Lösung von 20.9 g diazotiertem Nitranilin in 115 ccm Wasser.

Die Ausbeute an o-Nitrophenyldiazoniumsalz betrug 66%. Ein Teil wurde aus warmem Wasser umkristallisiert. Die Kristalle bestehen aus gelben Nadeln, die um 146° zu einer braunroten Flüssigkeit schmelzen; weiter erhitzt, zersetzt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung kohliger Stoffe. Wird die Zersetzung des Diazoniumsalzes an einer Stelle eingeleitet, so pflanzt sie sich ohne weitere äußere Wärmezufuhr durch die ganze Masse fort.

10 g des o-Nitrophenyldiazonium-fluorsulfonats verteilte ich gleichmäßig in einem Verbrennungsrohr und leitete die Zersetzung an einer Seite durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner ein. Den Rückstand zog ich nach dem Erkalten mit Aether aus; die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers reinigte ich die zurückgebliebene, ölige Flüssigkeit durch Destillation im Vakuum; hierbei schäumte und stieß die Verbindung derartig stark, daß nur durch oftmalige Wiederholung der Destillation die angestrebte Reinheit der Verbindung erzielt werden konnte. Ausbeute 0.7 g o-Nitrophenyl-fluorsulfonat = 8% der Theorie.

Die Verbindung erscheint als gelb gefärbte Flüssigkeit vom Sdp.$_{26}$ 152°. Sie besitzt einen aromatischen Geruch, der angreifend auf die Atmungsorgane wirkt. Sie löst sich, wie auch die folgenden Nitrophenyl-fluorsulfonate, in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Pyridin.

0.3296 g Sbst.: 0.3450 g $BaSO_4$.
$C_6H_4(NO_2)SO_3F$. Ber. S 14.50. Gef. S 14.38.

m-Nitrophenyl-fluorsulfonat, $C_6H_4(NO_2).O.SO_2F$.

m-Nitrophenyl-diazoniumfluorsulfonat wurde in einer Ausbeute von 62% der Theorie erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus warmem Wasser bekam ich fast farblose Nadeln. Die Verbindung zersetzt sich bei 142—144.5° unter Verkohlung.

16 g m-Nitrophenyldiazonium-fluorsulfonat zersetzte ich im Verbrennungsrohr. Das entstandene Oel entzog ich ebenfalls mit Aether den festen kohligen Stoffen und destillierte nach dem Trocknen und nach dem Verdampfen des Aethers im Vakuum. Auch diese Verbindung zeigte bei der Destillation starkes Stoßen und Schäumen, wenn auch etwas weniger als die o-Verbindung.

Die Verbindung ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit vom Sdp.$_{22}$ 154°. Sie besitzt einen schwachen, nitrobenzol-ähnlichen Geruch.

0.5941 g Sbst.: 0.6132 g $BaSO_4$.
$C_6H_4(NO_2)SO_3F$. Ber. S 14.50. Gef. S 14.18.

p-Nitrophenyl-fluorsulfonat, $C_6H_4(NO_2) . O . SO_2F$.

p-Nitrophenyldiazonium-fluorsulfonat wurde in 50-proz. Ausbeute gewonnen. Aus warmem Wasser erhielt ich das Salz in schwachgelben Nadeln, deren Zersetzungspunkt bei 145—146° liegt.

16.5 g p-Nitrophenyldiazonium-fluorsulfonat wurde im Verbrennungsrohr zersetzt, die kohligen Produkte mit Aether extrahiert, das nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 1.8 g p-Nitrophenyl-fluorsulfonat = 12% der Theorie.

Die Verbindung ist eine schwach gelbe, ölige Flüssigkeit von nitrobenzol-ähnlichem Geruch. $Sdp._{19}$ 156°.

0.6381 g Sbst.: 0.6588 g $BaSO_4$.

$C_6H_4(NO_2)SO_3F$. Ber. S 14.50. Gef. S 14.17.

Vorliegende Arbeit wurde im 1. Chemischen Institut der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin unter Leitung von Herrn Dr. W. Lange ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. W. Lange spreche ich für seine Anregung, für sein wohlwollendes Interesse sowie für seine Unterstützung, die er mir bei der Ausführung vorliegender Arbeit zuteil werden ließ, den herzlichsten Dank aus.

LEBENSLAUF.

Ich, Emil Hugo Müller, wurde am 26. Oktober 1903 in Hirschfeld (Ufr.) geboren. Meine Eltern waren die Gastwirtseheleute Michael Müller und Maria, geb. Mantel. Ich besuchte die Grundschule in meinem Geburtsort, hierauf das Gymnasium Münnerstadt (Ufr.), an dem ich im März 1923 die Abiturienten-Prüfung bestand. Im Mai 1923 ließ ich mich an der Universität Würzburg immatrikulieren und widmete mich dem Studium der Naturwissenschaften, besonders der Chemie. Das anorganische Verbandsexamen bestand ich im Juni 1926, das organische im Mai 1928. Im Mai desselben Jahres begann ich unter Leitung von Herrn Professor Henrich, Erlangen, eine wissenschaftliche Arbeit, brach diese jedoch am Schluß selbigen Semesters ab und unterbrach mein Studium. Im Mai 1929 nahm ich mein Studium wieder auf und führte unter Leitung von Herrn Dr. W. Lange die vorliegende Arbeit, die im Februar 1931 beendet wurde, im chemischen Institut der Universität Berlin aus.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Beckenkamp, Bodenstein, Dessoir, Dimroth, Emmert, Grimm, Günther, Just, Kniep, Lange, Maier, Pummerer, Riesenfeld, Schlenk, Skraup, Wagner, Westphal.